Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Die Einwirkung der Nitrosylschwefelsäure und der Nitrosylselensäure auf primäre Amine.

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der Doktorwürde
bei der
Hohen Philosophischen Fakultät der
Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Otto Bräuer.

Promotion: 8. August 1923.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schles. Buchdruckerei u. Verlag Karl Vater, Breslau 10, Matthiasstr. 12.

Lebenslauf.

Ich, Otto Bräuer, wurde am 14. Februar 1897 als Sohn des Lehrers Hugo Bräuer und seiner Ehefrau Ottilie geb. Holdt in Langwaltersdorf, Kr. Waldenburg geboren. Ich besuchte von Ostern 1908—1914 die Realschule in Waldenburg und von Ostern 1914 bis September 1915 die Oberrealschule in Freiburg in Schles., die ich mit der Versetzung nach Oberprima verließ, da ich als Kriegsfreiwilliger ins Heer eintrat. Vom 1. November 1915 bis 5. Februar 1919 war ich Soldat und zwar 18 Monate an der Front. Im Oktober 1918 bestand ich das Kriegsabitur an der Oberrealschule in Freiburg in Schles. Ich studierte an der Universität in Breslau Naturwissenschaften. Im Mai 1921 bestand ich das anorganische, im Januar 1922 das organische Verbandsexamen. Im Januar 1922 begann ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit.

Rigorosum bestanden am 11. Juli 1923.

Referent: Professor Dr. Jul. Meyer.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, die Ergebnisse der Einwirkung der Nitrosylschwefelsäure und der Nitrosylselensäure auf primäre Amine festzustellen.

Die Nitrosylschwefelsäure wurde durch Einleiten von schwefliger Säure in eine 90%ige Salpetersäure dargestellt. (H. u. W. Biltz Uebungsbeispiele der anorg Chemie, 2. Aufl. (1913) S. 192). Ich verbesserte dieses Verfahren dadurch, daß ich an Stelle von 25 g Eisessig zu 100 g Salpetersäure ein Gemisch von 10 g Essigsäureanhydrid und 15 g Eisessig unter guter Kühlung zufügte.

Bei der Darstellung der Nitrosylselensäure (Jul. Meyer und W. Wagner B 55 12 16 (1922) aus wasserfreier Selensäure $H_2 Se O_4$ hatte der Zusatz von 15—20 g Eisessig zu 5 g Selensäure den Vorzug, daß die Nitrosylselensäurekristalle schneller und fast quantitativ ausfielen. Der Versuch, die Nitrosylselensäure oder die Dinitrosylselensäure $Se O_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{ONO}{ONO}$ durch Einwirkung von flüssigem Stickstofftetroxyd auf eine 83%ige Selensäure zu erhalten (Lenher und Mathews, Journ. Americ, Chim. **28.** 516—518 (1906), schlug fehl.

Nach den Untersuchungen von Jul. Meyer und W. Wagner, (B. 55 12 16 (1922) wirken Nitrosylschwefelsäure und Nitroselensäure auf org. Amine oxydierend, diazotirend und unter Sulfat- und Selenatbildung ein. H. H. Pabst u. Girard (Bullet. soc. chim. [20] **30** 531) stellten aus Anilin, das sie in Eisessig oder Salzsäure gelöst haben, und Nitrosylschwefelsäure Aminoazobenzol her.

Ich erhielt aus Anilin, das ich in indifferenten Lösungsmitteln z. B. Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform löste, und Nitrosylschwefel- und Nitrosylselensäure das neutrale Anilinsulfat $(C_6 H_5 NH_2)_2 SO_4 H$ und das bisher nicht bekannte neutrale Anilinselenat $(C_6 H_4 NH_2)_2 Se O_4 H$ als farblose, perlmutterglänzende, papierdünne, sehr hygroskopische Niederschläge, die sich in Wasser sehr leicht mit gelber, in Säuren mit weinroter Farbe lösten. Natronlauge spaltet Anilinsulfat und Anilinselenat unter Austritt von Anilin.

Ganz entsprechend bildet sich aus o- und p- Toluidin und den beiden Nitrosylsäuren das o- und p- Toluidinsulfat und das in der Literatur noch nicht bekannte o- und p- Toluidinselenat als farblose, perlenmutterglänzende Verbindungen.

Bei der Einwirkung von Nitrosylschwefel- und Nitrosylselensäure auf das in Aether gelöste o- und p- Nitranilin entstanden dagegen Diazoniumverbindungen, nämlich o- und p-Nitrobenzoldiazoniumsulfat $NO_2\,C_6\,H_4\,N_2\,SO_4\,H$ und o- und p-Nitrobenzoldiazoniumselenat $NO_2\,C_6\,H_4\,N_2\,SeO_4\,H$·in schwachgelben, nadelförmigen Kristallen, die sich an der Luft schnell bräunen, in Wasser sich leicht mit gelber Farbe, in Alkohol oder Aether sich schwer lösen.

Eigenartig verlief die Einwirkung der Nitrosylsäuren auf o- Sulfanilsäure unter Tetrachlorkohlenstoff oder Aether. Aus kurz vor dem Versuch umkristallisierter Sulfanilsäure und den beiden Nitrosylsäuren bildete sich das bekannte Diazobenzolsulfosäureanhydrid. Auf verwitterte Sulfanilsäurekristalle wirkten dagegen Nitrosylschwefelsäure und Nitrosylselensäure nicht ein.

Während in den bisher angeführten Versuchen aus Nitrosylschwefelsäure und Nitrosylselensäure und den primären Aminen gleiche oder entsprechende Verbindungen entstanden waren, zeigten sich bei der Einwirkung der beiden Säuren auf α- und β- Naphtylamin recht merkliche Unterschiede. Aus dem in Aether gelösten α- und β- Naphtylamin und Nitrosylschwefelsäure erhielt ich das saure α- und β- Naphtylaminsulfat, aus α- und β- Naphtylamin und Nitrosylselensäure bildeten sich dagegen recht unbeständige Diazoverbindungen, deren genauere Bestimmung nicht möglich war.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit ist gezeigt worden, daß die beiden Nitrosylsäuren mit primären Aminen mit wenigen Ausnahmen Diazoverbindungen geben. Nach den gemachten Beobachtungen kann man den beiden Säuren an Stelle der Nitroformel $OH\,SO_2\,NO_2$ und $OH\,SeO_2\,NO_2$ die Formel $OH\,SO_2\,ONO$ und $OH\,SeO_2\,ONO$ zuschreiben.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität.